

Aus dem zahnärztlichen Institut der Universität Berlin

Untersuchungen

neuer Silberlegierungen auf ihre Potentialdifferenzen
gegenüber Feingold, Palliag, V2a-Stahl und Amalgamen
in verschiedenen Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des

zahnärztlichen Doktorgrades

an der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Heinz Hoffmann

Zittau

Tag der Promotion: 12. Mai 1941

Druck: C. Müllers Buchdruckerei und Verlag
Kommanditgesellschaft, Eberswalde.

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Kreuz

Referent: Prof. Dr. Schoenbeck

Korreferent: Prof. Dr. Schröder



In den vergangenen Jahren und besonders jetzt im Kriege ist man bemüht, sich möglichst unabhängig von ausländischer Einfuhr zu machen. Es soll alles im Lande produziert werden und an Stelle der importierten Rohstoffe sollen selbsterzeugbare Austauschstoffe treten.

Auch in der Zahnheilkunde macht sich natürlich dies autarkische Bestreben bemerkbar. So kann zum Beispiel das von den Zahnärzten so viel verwendete Gold nicht mehr in dem Maße verarbeitet werden. An seine Stelle sind daher bereits seit einigen Jahren zum Teil sehr hochwertige Austausch- und Ersatzstoffe getreten. Es seien hier nur die weißen Edelmetalllegierungen und die Kunstharze genannt. So hat man zum Beispiel Silberpalladiumlegierungen geschaffen, die allen Anforderungen für zahnärztliche Zwecke genügen. Da diese Werkstoffe für prothetische Zwecke Verwendung finden sollen und damit auf Jahrzehnte weder durch chemische noch durch mechanische Einwirkung eine Veränderung erfahren dürfen, so sind die Anforderungen natürlich nicht die geringsten.

Eine genaue Untersuchung aller zahnärztlichen Werkstoffe vor ihrer Verwendung ist daher unerlässlich.

Es ist nicht meine Aufgabe, auf die vielartigen Prüfungsmethoden einzugehen. Nur eine sei hier behandelt:

Die Prüfung auf Potentialdifferenzen, das heißt, die für zahnärztliche Zwecke zur Verwendung kommende Legierung soll auf die elektrische Spannung, die sie gegenüber einer anderen Legierung oder einem Metall besitzt, geprüft werden.

Man kann in der Praxis beobachten, daß besonders sensible Patienten nach Einsatz eines Metalles im Munde, sei es in Form einer Prothese, Krone oder Füllung, über seltsamen Geschmack, beim Genuß von sauren Speisen, besonders von Essig, über manchmal kurze undefinierbare „Schmerzen“ klagen. Oder, wie es Verfasser bei einer Patientin beobachtet hat, daß nach Einlage einer Silberamalгамfüllung die Patientin ziemlich starke zuk-

kende Schmerzen verspürte, wenn der mit Kupfer gefüllte kleine Handspiegel im Speichel in die Nähe der Füllung kam. Das Schmerzgefühl wurde von der Patientin als elektrischer Schlag gekennzeichnet.

Treten also zwei verschiedene Legierungen im Munde in Kontakt, so entsteht mit dem Speichel als Elektrolyt ein galvanisches Element.

Schließt man zum Beispiel zwei verschiedene Metalle im Munde durch ein Kabel, das über ein Millivoltmeter führt, zusammen, so zeigt sich tatsächlich, daß ein elektrischer Strom fließt. Der Zeiger des Meßinstrumentes schlägt aus.

Die Verhältnisse, wie sie im Munde bestehen, werden nun in einer Apparatur nachgeahmt. Zwei verschiedene Metalle tauchen in künstlichen Speichel. An die Metalle werden je ein Kabel angeklemt, die zum Plus- bzw. Minus-Pol eines Millivoltmeters führen. Der Ausschlag des Zeigers am Meßinstrument zeigt die Spannung des Arbeitsstromes, den das Element liefert, an.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man an, daß jedes Metall das Bestreben hat, Ionen zu bilden, sobald es mit einer Lösung in Berührung kommt. Diese Ionen sind positiver Natur. Die Größe des Bestrebens, Ionen in die Lösung hineinzupressen, ist der Lösungsdruck. Er ist für jedes einzelne Metall verschieden; aber für jedes Metall, einer Lösung konstanter Zusammensetzung gegenüber, dauernd gleich.

Stellt man zum Beispiel einen Eisen- und einen Zinkstab nacheinander in angesäuertem Wasser einem Platinstab gegenüber und vergleicht den Ausschlag, die beide am Millivoltmeter hervorrufen, so sieht man, daß das Zink einen stärkeren Ausschlag bewirkt als das Eisen. Zink ist also das elektronegativere der beiden Metalle. Das Halbedelmetall Kupfer würde beim Vergleich noch weniger Spannung erzeugen. Also einen geringeren Lösungsdruck besitzen. Um das Lösungsbestreben eines Metalles mit demjenigen anderer Metalle zu vergleichen, ist nicht allein das Gegenüberstellen einer Platinelektrode erforderlich. Vielmehr ist es auch ersichtlich, wenn man eines der Metalle in eine Salzlösung des anderen taucht und sieht, ob es das andere aus der Lösung zu verdrängen vermag. Oder man kann die Metalle auch einer Wasserstoffelektrode gegenüber auf die

Größe des Lösungsdruckes prüfen. In jedem Fall kommt man zu dem Ergebnis, daß sich die Metalle in einer bestimmten Reihe anordnen lassen, so, daß das folgende immer durch das vorhergehende aus seiner Salzlösung verdrängt wird. Man erhält also eine elektrolytische Spannungsreihe, deren Anfangsglieder den höchsten elektrolytischen Lösungsdruck besitzen. Ersetzt man nun die bisher angenommene Platin- oder Wasserstoffelektrode durch ein anderes Metall, so daß das galvanische Element jetzt zum Beispiel die Elektroden Zink und Kupfer besitzt, so entsteht ebenfalls ein galvanischer Strom, der aber schwächer ist, als der dem Platin gegenüber. Die auftretende Spannungsdifferenz, auch elektromotorische Kraft genannt, wird bei Betätigung des Elementes geringer werden infolge des inneren Widerstandes des Elementes. Man erhält den Arbeitsstrom des Elementes.

Die Potentialdifferenz der verschiedenen Metalle wird natürlich um so größer sein, je weiter sie in der Spannungsreihe auseinanderstehen. Für Metalle läßt sich also geradezu aus der Spannungsreihe ablesen, wie weit die Möglichkeit besteht, zwei verschiedene Metalle in den Mund des Patienten zu bringen, ohne hinsichtlich der Potentialdifferenzen unangenehme Folgen befürchten zu brauchen.

Legierungen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, sind dementsprechend auf ihre Potentialdifferenzen zu untersuchen. Bei diesen Untersuchungen wird man gut tun, als Gegenelektrode solche Metalle zu verwenden, die im Munde des Patienten vorgefunden werden können.

In den folgenden Untersuchungen werden daher die zu prüfenden Legierungen den Metallen und Legierungen gegenübergestellt, die wohl am häufigsten in der zahnärztlichen Praxis Verwendung finden. Es sind dies das Gold, der in der letzten Zeit viel verarbeitete Gold-Austauschstoff Palliag, ferner der vornehmlich für die Prothetik bevorzugte V2a-Stahl und schließlich das immer wiederkehrende Füllungsmaterial Amalgam.

Als Elektrolyt, der für die Untersuchungen in Frage kommt, ist der Speichel natürlich der nächstliegende. Für die folgenden Messungen wurde daher vorerst künstlicher Speichel, die Calberlasche Lösung, eine Zusammensetzung von phosphorsauren Alkalichloriden mit Kohlensäure gesättigt, verwendet.

Untersucht wurden folgende Silberlegierungen, die jetzt während des Krieges auf dem Markt erschienen. Und zwar:

Aga,
Albinor,
Argal,
Argodent,
Dentalloy,
Duragin,
Duragor,
Silca.

In der ersten Versuchsreihe besteht also das galvanische Element aus den Elektroden Silberlegierung und Gold und dem Elektrolyten künstlicher Speichel.

Es wurden etwa 2 qcm große Bleche verwendet, gründlich mit Alkohol und destilliertem Wasser gesäubert und, um gute Vergleichswerte zu erhalten, mit immer möglichst gleich großer Oberfläche in den Elektrolyten getaucht. Unsaubere Bleche und verschieden tiefes Eintauchen verändern vor allem die Anfangsspannung. Wurden trotzdem bei den Wiederholungsmessungen variable Werte gefunden, die durch Temperaturunterschiede, schwer entfernbare Oberflächenschicht auf den Elektroden oder durch differente Mischung des Elektrolyten bedingt sein können, so wurden die Mittelwerte gesucht. Unterschiede, die sogar recht erheblich sein können, sind auch durch das verschiedene Gefüge einer Legierung zu erklären. So wurde zum Beispiel beim V2a-Stahl die Probe gemacht. Zwei kleine Stahlbleche von einem Stück abgeschnitten wurden als Elektroden eingesetzt. Es zeigte sich selbst hier bei zwei Stahlblechen eine Potentialdifferenz.

Zwei Möglichkeiten zur Potentialdifferenzenbestimmung sind vorhanden. Einmal kann man die absolute Potentialdifferenz ermitteln und ferner kann die Arbeitsspannung festgestellt werden. Hierbei werden dauernd, bzw. in bestimmten Zeitabständen, die Potentialdifferenzen abgelesen. Ein besonders anschauliches Bild erhält man bei den Werten der Arbeitsspannung, wenn man sie in einer graphischen Darstellung niederlegt.

In den folgenden Messungen wurde nur die Arbeitsspannung berücksichtigt. Die graphischen Darstellungen zeigen nur die Messungen der ersten zehn Minuten, weil festgestellt wurde, daß

schon dieser Kurvenabschnitt genügt, um das Verhalten der Legierung ersichtlich zu machen. Denn danach ist der Abfall der Spannung so langsam, bei manchen Kombinationen ändert sie sich sogar nach Stunden noch nicht, so daß es genügt, den Wert nach einem längeren Zeitabschnitt besonders zu vermerken.

Die ersten graphischen Darstellungen zeigen die erhaltenen Werte bei den Messungen der Silberlegierungen gegen Gold, Palliag, V2a-Stahl und Amalgam im künstlichen Speichel. In allen Abbildungen stellt die obere Kurve die Arbeitsspannung der Legierung gegen Amalgam, die unten ausgezogene Kurve die gegen Gold, die gestrichelte gegen Palliag und die punktierte gegen V2a-Stahl dar.

Bei den Messungen zeigen sich die Silberlegierungen gegenüber V2a-Stahl äußerst günstig. Gehen auch manchmal die Anfangsspannungen über zwei Millivolt hinaus, so fallen sie doch dermaßen schnell ab und weisen bei allen Legierungen schon nach einer Minute eine so geringe Spannung auf, die praktisch nicht mehr in Erscheinung treten kann. Diese Messungen im künstlichen Speichel ergeben also, daß V2a-Stahl und die untersuchten Silberlegierungen nebeneinander im Munde verwendet werden können, ohne irgendwelche Reizerscheinungen hervorzurufen.

Palliag scheint in der Spannungsreihe den Silberlegierungen schon weiter entfernt zu liegen. Wenn auch die Anfangsspannungen kaum viel größer als die bei den Versuchen mit V2a-Stahl sind, so hält doch die Spannung beim Palliag länger an. Das zeigt sich besonders bei den Legierungen Duragin und Argodent. Bei Argodent wird die Spannung, die allerdings mit 0,05 Millivolt noch äußerst gering ist, 15 Minuten beibehalten. Duragin und Argodent weisen beim Vergleich aller Legierungen die größten Spannungen auf. Jedoch sind sie relativ noch so gering, daß auch hier im Munde keine nachteiligen Wirkungen auftreten werden.

Größer schon liegen die Spannungen der Silberlegierungen gegen Feingold. Während Duragor und Dentalloy sich noch ziemlich günstig erweisen, denn hier erreicht die Spannungskurve schon vor den ersten zehn Minuten den Nullpunkt, so zeigen aber Albinor, Duragin und Argodent eine Spannung, die

erst nach 15, 25 bzw. 30 Minuten sich ausgleicht. Aber auch in diesem Fall ist die Potentialdifferenz verhältnismäßig gering. Bei Argodent, das die größte Spannung aufweist, beträgt sie nach drei Minuten nur 0,2 Millivolt. Praktisch ist eine Störung im Munde kaum anzunehmen.

Ganz anders verhält sich dagegen das Amalgam.

Zu den Versuchen wurde Silberamalgam verwendet. Die Messungen haben gezeigt, daß sich die Spannungskurven von Silber-, Gold- und Platinamalgam nicht wesentlich unterscheiden. Dies ist auch erklärlich, denn alle Edelamalgame zeigen das Potential des Zinns. Außerdem interessieren die Prüfungen mit Silberamalgam deshalb am meisten, weil es am weit häufigsten in der Praxis verarbeitet wird. Das Silberamalgam, das zu den Messungen verwendet wurde, hatte das Mischungsverhältnis von 4,5 Teilen Quecksilber zu 5 Teilen Feilung. Es wurde eine Platte modelliert, die der Größe der anderen Bleche entsprach. Die Arbeitsspannungen der Silberlegierungen gegen Amalgam sind dermaßen groß, daß eine Teilung der Koordinate in der graphischen Darstellung nötig war. Die Anfangsspannungen liegen im Durchschnitt bei 15 Millivolt, und nach 15 Stunden sind immer noch Spannungen von etwa 3 Millivolt vorhanden. Bei Duragor beträgt die Spannung sogar noch 7 Millivolt. Die Silberlegierungen in Nachbarschaft von Amalgam zu verwenden wäre also unratsam.

Speichel ist nicht die einzige Flüssigkeit, die den Elektrolyten im Munde darstellen kann. Durch zugeführte Speisen und Flüssigkeiten können Elektrolyten entstehen, die eine dem Speichel überlegenere Leitfähigkeit besitzen. Das kann zum Beispiel bei sauren Speisen der Fall sein. Oder es besteht die Möglichkeit zu Gärungsvorgängen im Munde.

Es wurde daher eine zweite Versuchsreihe mit 1 % Milchsäure durchgeführt.

Wieviel größer die Leitfähigkeit der 1 % Milchsäure gegenüber der des künstlichen Speichels ist, zeigt sich deutlich bei den Versuchen, bei denen die Silberlegierungen gegen Amalgam geprüft wurden. Das Meßinstrument reicht nicht mehr aus, um die Anfangsspannung zu registrieren. Bei Argal wurde erst nach 2,5 Minuten 16 Millivolt gemessen. Nach fünf Stunden zeigt das Millivoltmeter immer noch eine Spannung von 6 Milli-

volt. Bei allen Silberlegierungen bleibt während der ersten zwölf Stunden die Spannung über 4 Millivolt. Ein ziemlich ungünstiges Ergebnis. Auch bei den Messungen gegen Gold liegen die Spannungen entsprechend höher. Bei Duragor, Dentalloy und Aga sind jedoch die Spannungen noch relativ gering. Wenn auch die Anfangsspannungen bei 4 Millivolt liegen, so erreichen sie doch schon nach 10—25 Minuten den Nullpunkt. Bei den anderen Legierungen wird eine wenn auch sehr minimale Spannung bis auf Stunden beibehalten. Die Messungen gegen Palliag und V2a-Stahl weisen auch in dem sauren Elektrolyten günstige Werte auf. Wohl liegen die Anfangsspannungen ziemlich hoch, übersteigen sogar manchmal die des Goldes, aber der Spannungsabfall geht äußerst rasch vor sich. Die Versuche mit Milchsäure zeigen also, daß die Spannungen allgemein viel höher liegen, als bei den Messungen mit künstlichem Speichel. Es ändert sich aber nicht die oben festgestellte Tatsache, daß V2a-Stahl, Palliag und selbst auch Gold durchaus neben den geprüften Silberlegierungen im Munde verwendet werden können, während Amalgam in Nachbarschaft einer Silberlegierung zu unerwünschten Folgen führen kann.

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Verhältnisse im Munde von denen in der Versuchsanordnung unterscheiden. Nämlich dadurch, daß im Munde neuer Zufluß des Elektrolyten stattfinden kann und außerdem die Zahnbürste für saubere Oberflächen der Elektroden sorgt. Diese Tatsache wird sich besonders bei den großen und lange anhaltenden Potentialdifferenzen, die zwischen den Silberlegierungen und Amalgam bestehen, ungünstig bemerkbar machen.

Eine dritte Versuchsreihe wurde mit dem Desinfektionsmittel Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. Es wurde die 3 %-Lösung verwendet.

Die Ergebnisse sind im wesentlichen ähnlich den bisher erhaltenen. Es zeigt sich wieder, daß Duragor gegen Feingold die günstigste, gegen Amalgam die ungünstigste Spannung beim Vergleich aller Legierungen aufweist. Bei Berücksichtigung der Spannungsreihe ist das auch verständlich. Bei der Annahme, daß es von den Silberlegierungen in der Spannungsreihe am weitesten rechts liegt, wenn man in der Spannungsreihe die edlen Metalle rechts und die unedlen links festlegt, so liegt es also dem Gold näher als die anderen Legierungen. Das heißt

also, daß die Spannung gegen Gold gering sein wird. Gegen Amalgam, das aber nach links entfernter liegt, um so größer sein wird. Oder, betrachtet man daraufhin die Kurve der Legierung, die gegen Gold die ungünstigsten Werte aufweist, das Argodent. Die Spannung dem Gold gegenüber ist hier größer, als die des Duragors. Das Argodent wird also in der Spannungsreihe etwas mehr links liegen. Dadurch muß es natürlich dem Amalgam näher gerückt sein. Folglich muß auch die Spannung gegen Amalgam geringer sein. Tatsächlich zeigt sich beim Argodent eine Anfangsspannung, die 6 Millivolt geringer als die des Duragors ist.

Daß Duragor gegen Feingold eine verhältnismäßig geringe Spannung besitzt, ist leicht aus der Tatsache zu erklären, daß die Legierung einen Goldzusatz enthält.

Die letzten Untersuchungen, die noch mit Natriumbikarbonat, einer 5 %-Lösung, durchgeführt wurden, unterscheiden sich im grundlegenden kaum von den bisher gewonnenen Ergebnissen.

Anschließend kann festgestellt werden: Die Potentialdifferenzen aller Silberlegierungen gegen Amalgam in verschiedenen Elektrolyten sind so groß, daß ihre gemeinsame Verwendung im Munde bei empfindlichen Patienten Reizerscheinungen hervorrufen kann.

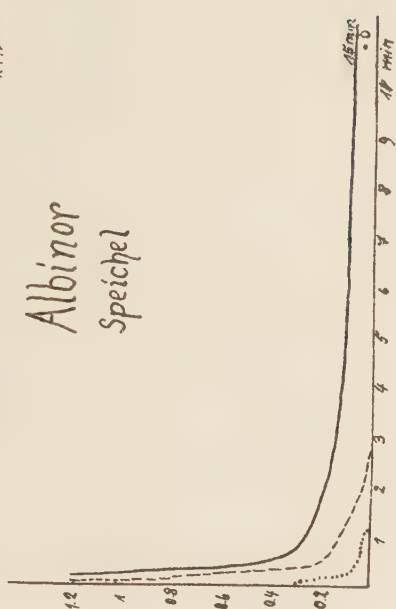
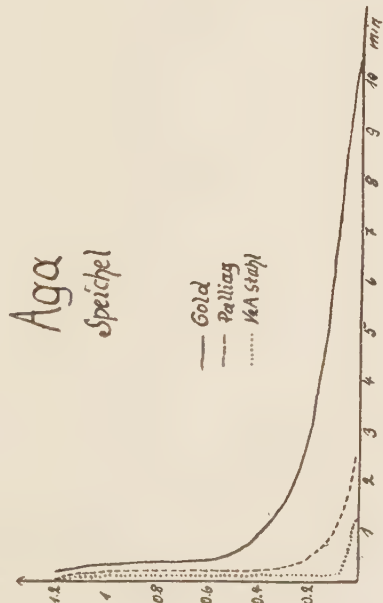
Keine unangenehmen Folgen sind dagegen bei der Kombination Gold und Silberlegierungen zu erwarten. Wohl zeigt sich ein Unterschied beim Vergleich der Spannungskurven der einzelnen Silberlegierungen, doch liegen die Spannungen bei allen Messungen nach zwei Minuten unter 0,5 Millivolt. Also verhältnismäßig niedrig.

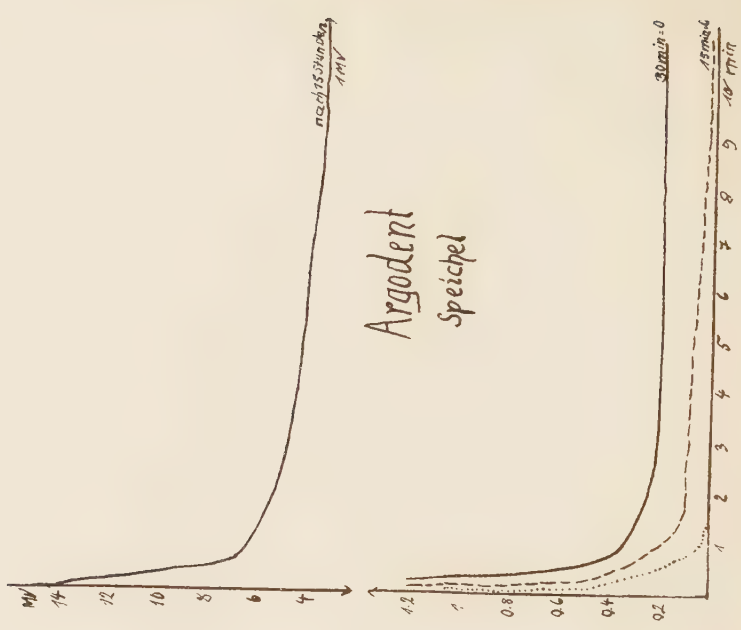
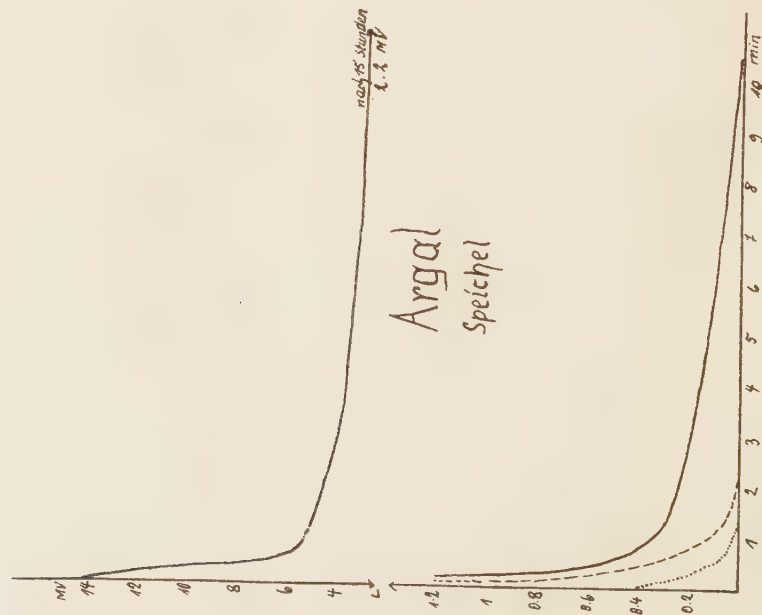
Auch die Ergebnisse über das elektrische Verhalten der Silberlegierungen gegenüber Palliag sind so, daß beide Legierungen nebeneinander im Munde bestehen können.

Am günstigsten erweisen sich die Silberlegierungen neben V2a-Stahl. Es ist natürlich nur der sachgemäß behandelte V2a-Stahl gemeint. Denn falsch verarbeiteter Stahl zeigt ein anderes Gefüge und ändert damit auch sein elektrisches Verhalten. Zur Probe wurden Versuche mit einer Silberlegierung und V2a-Stahl, der geglüht und langsam abgekühlt wurde, gemacht. Die Ergebnisse waren derart, daß die erhaltene Spannungskurve einen Dauerstrom des Elementes anzeigte.



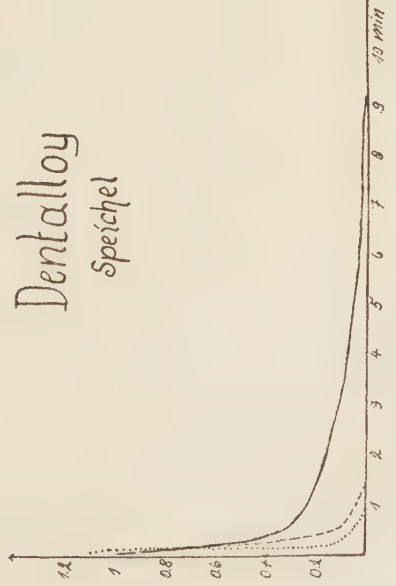
Agar
Speichel



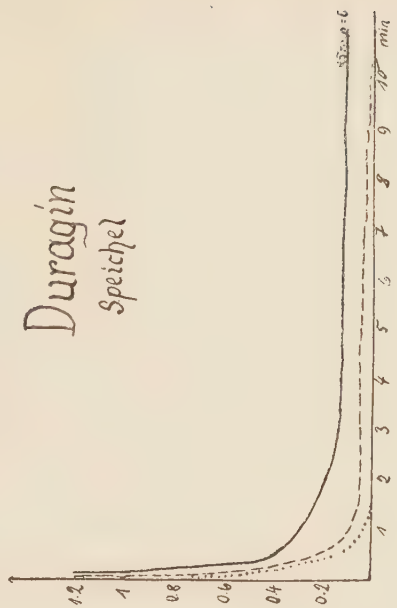




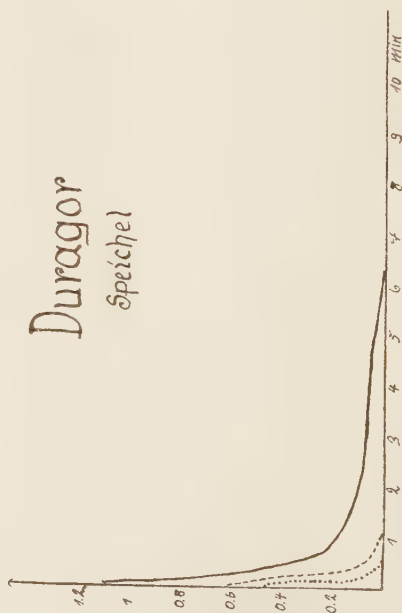
Dentalloy
Speichel



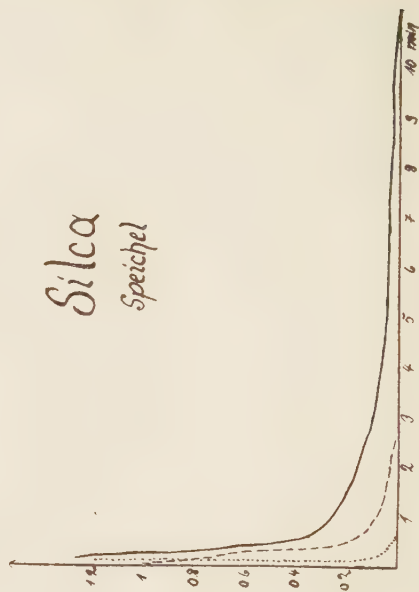
Duragin
Speichel

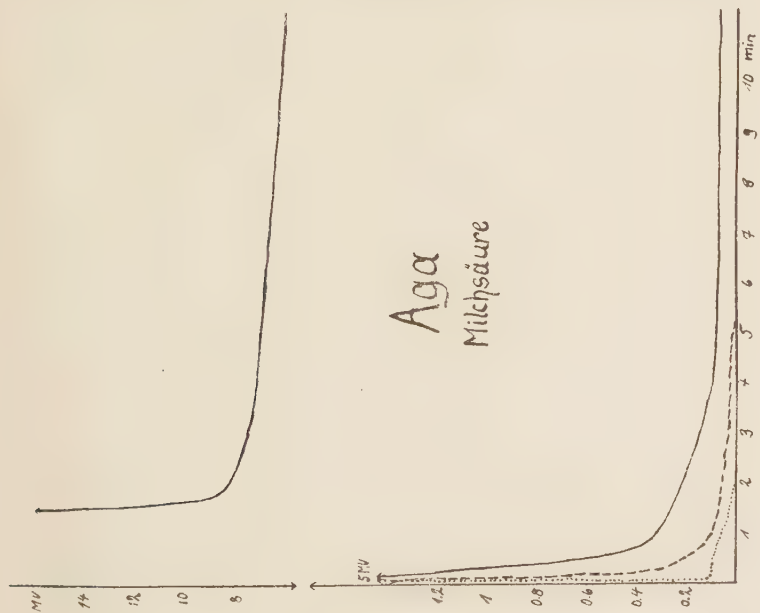
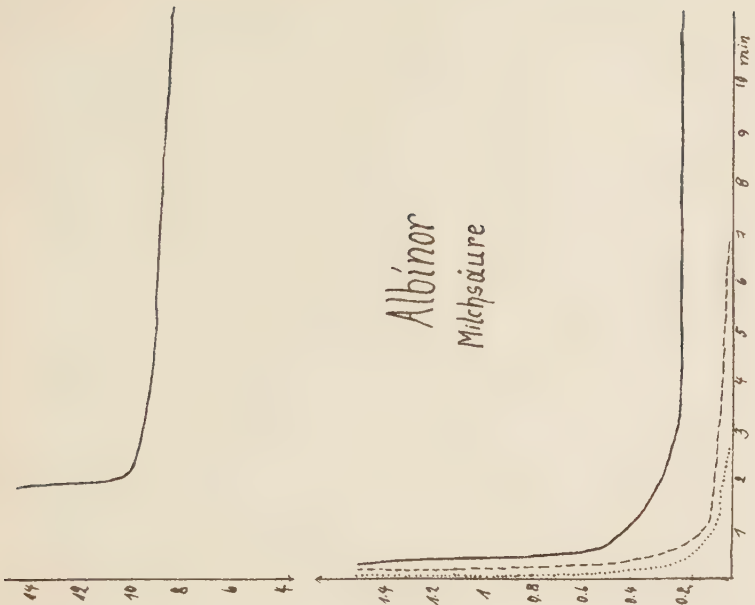


Duragor Speichel



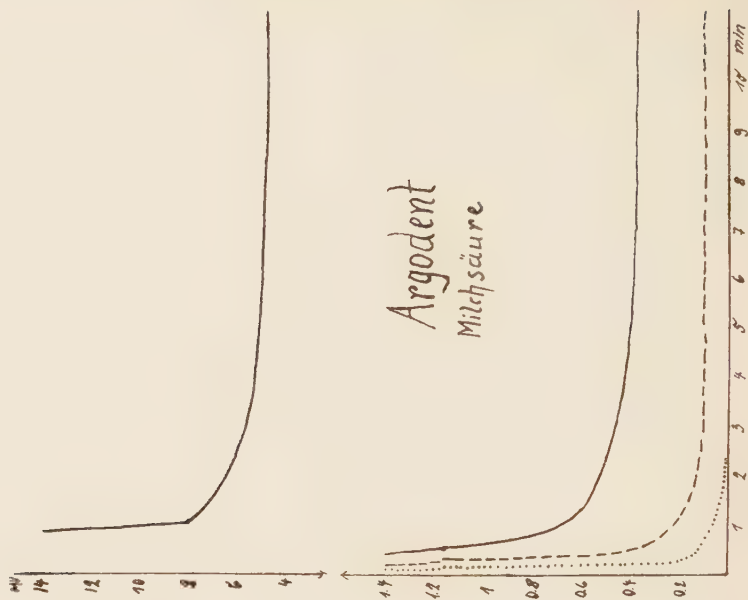
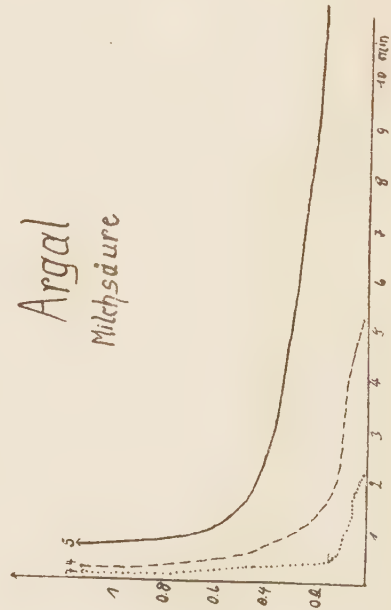
Silca Speichel



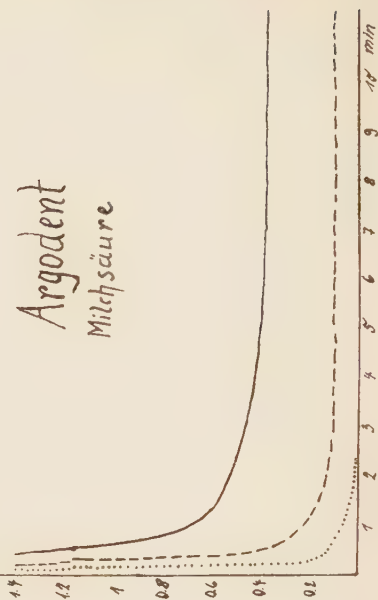




Argal
Milchsäure



Argodent
Milchsäure





Duragin
Milchsäure



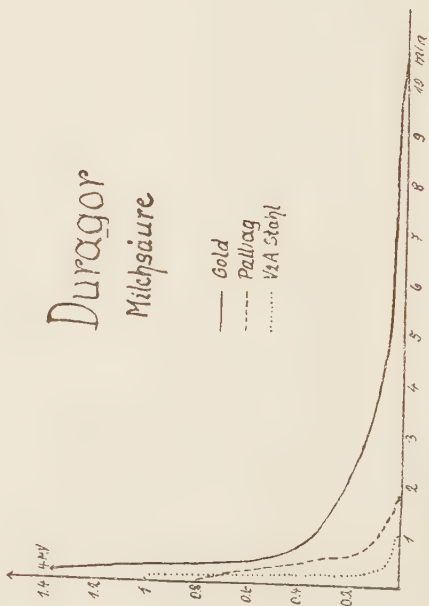
Dentalloy
Milchsäure





Duragor

Milchsäure



Silca

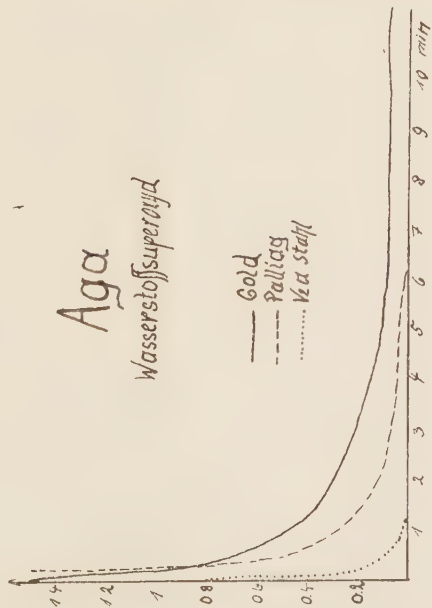
Milchsäure





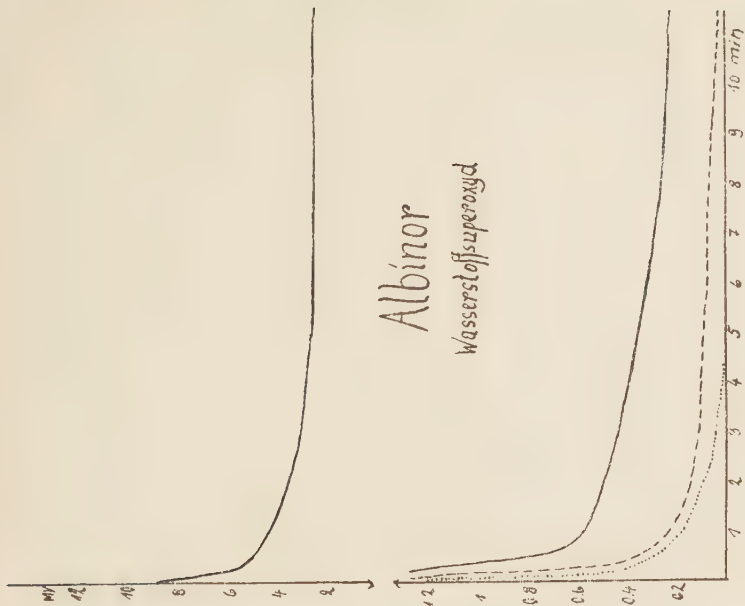
Agα

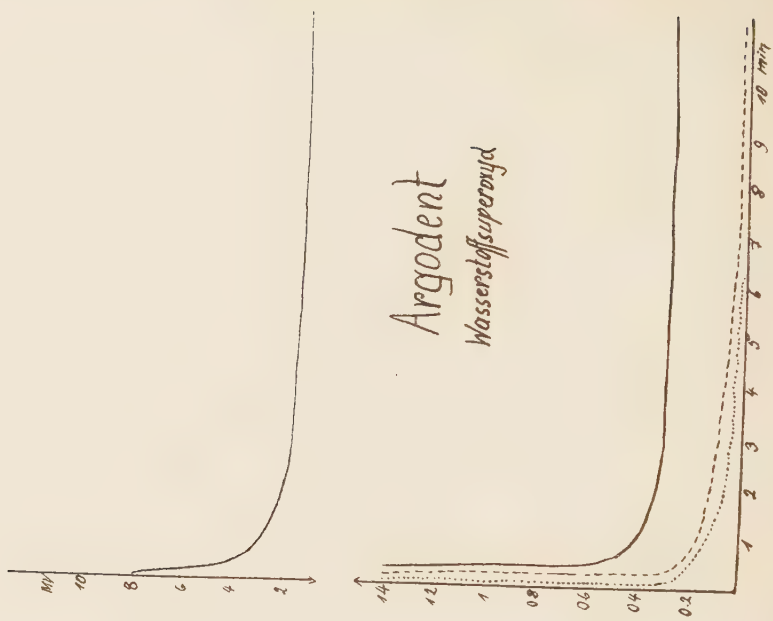
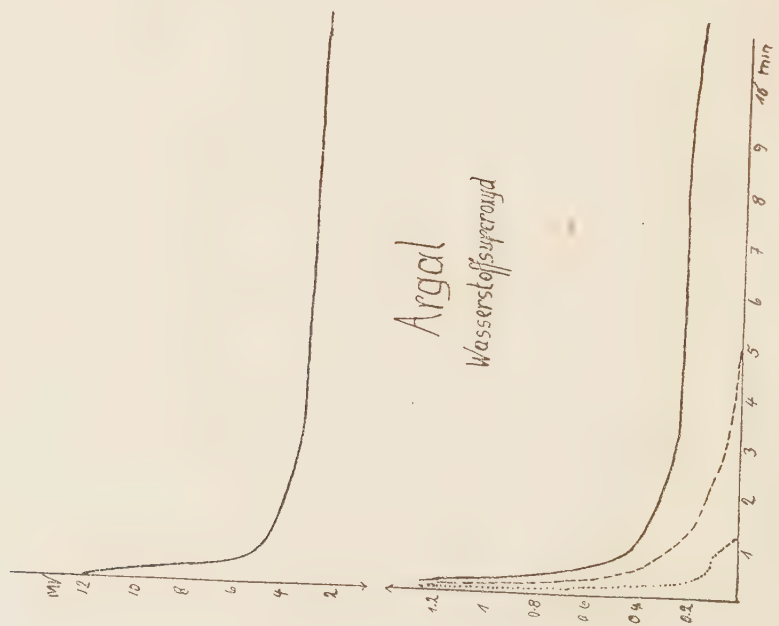
Wasserstoffsuperoxid



Albinor

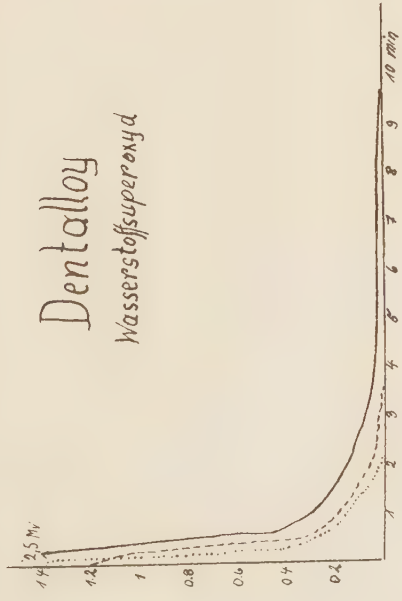
Wasserstoffsuperoxid







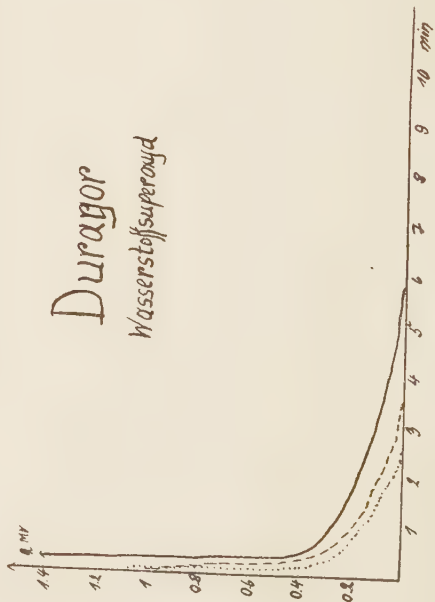
Duragin
Wasserstoffsuperoxid



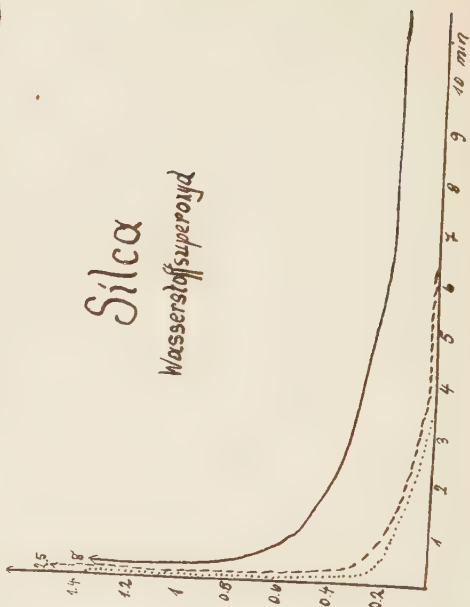
Dentalloy
Wasserstoffsuperoxid



Duragor
Wasserstoffsuperoxid



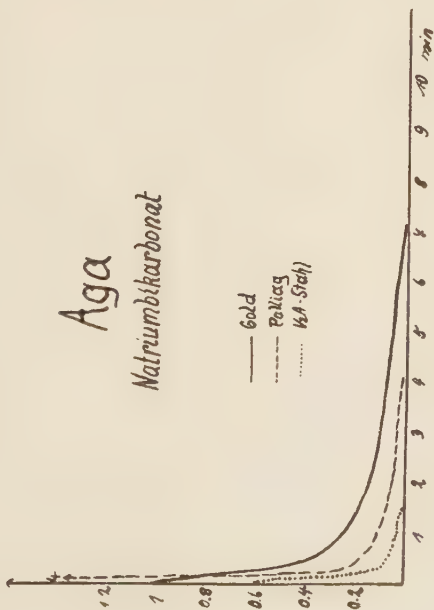
Silca
Wasserstoffsuperoxid





Albinor

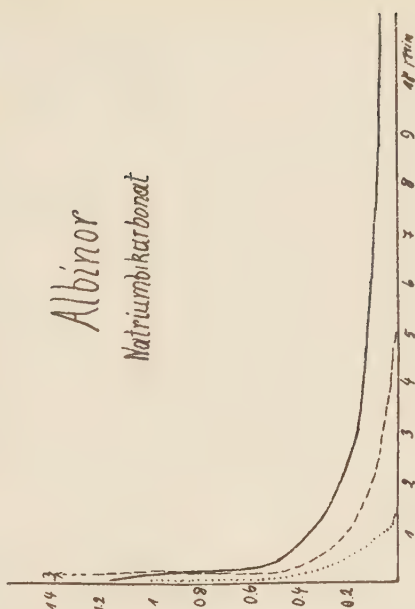
Aga
Natriumbikarbonat

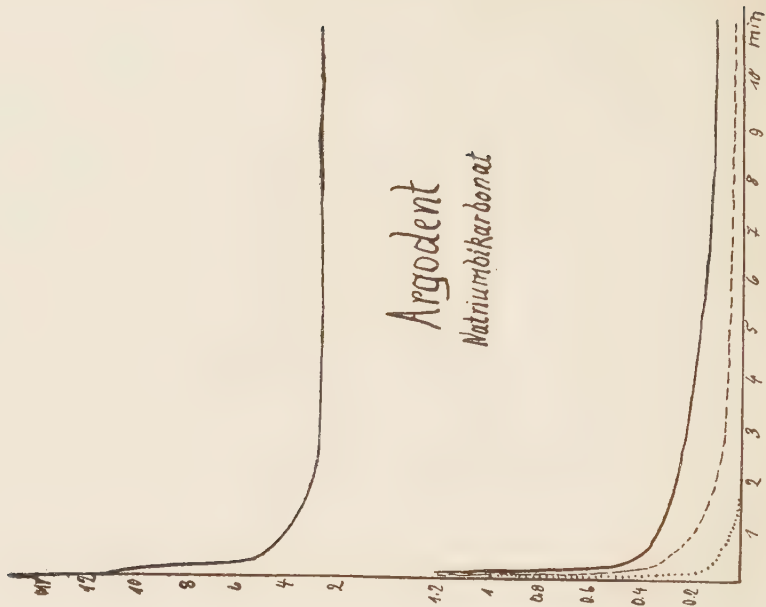
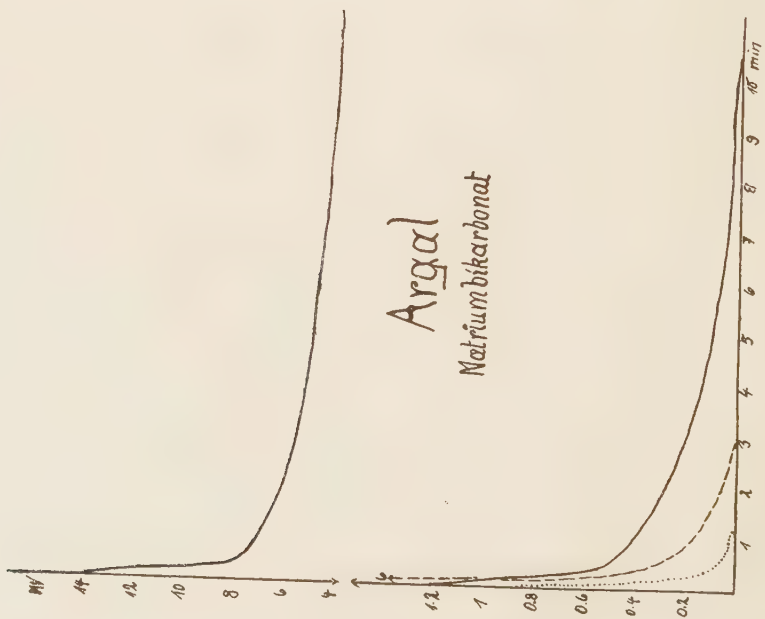


— Gold
- - Policing
... W.A. Stahl



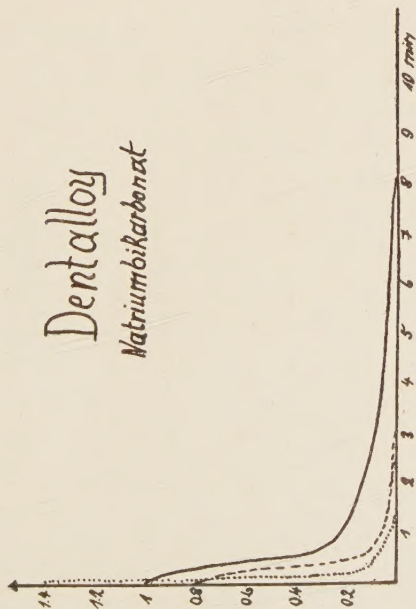
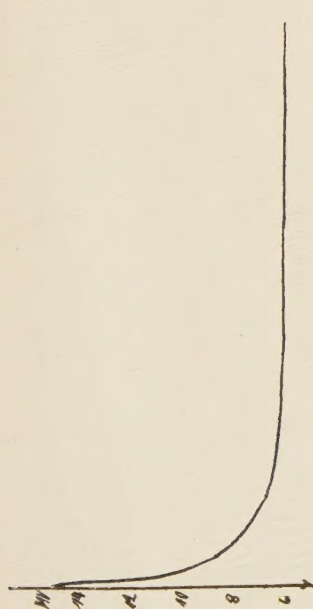
Albinor
Natriumbikarbonat





Dentalloy

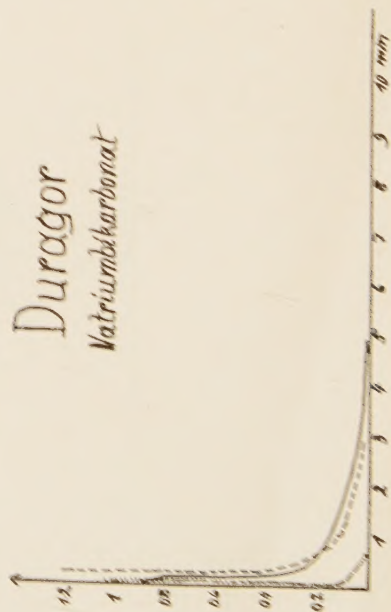
Natriumbikarbonat



Duragin

Natriumbikarbonat





Duragor
Natriumbikarbonat



Silea
Natriumbikarbonat

Als Quellen wurden benutzt:

Prof Dr. Schoenbeck : Zahnärztliche Metallkunde.

Tamann : Metallkunde.

Ostwald Lutter : Physikalisch-chemische Messungen.

Zum Schluß sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. Schoenbeck für die Überlassung des Themas und die Übernahme des Referates zu danken.

Lebenslauf

Am 26. März 1915 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Willi Hoffmann und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Ertelt, in Zittau geboren. Ich bin evangelischer Konfession, deutscher Staatsangehörigkeit und arischer Abstammung. In Eberswalde besuchte ich die Grundschule und die Hindenburg-Oberrealschule bis zur Reifeprüfung Ostern 1935. Anschließend diente ich ein halbes Jahr beim Arbeitsdienst und zwei Jahre beim Militär. Danach widmete ich mich dem zahnärztlichen Studium an der Berliner Universität. Ich bin Kriegsteilnehmer.